1,2-[Naphtho-(2',3')]-chrysen, ein neuer Kohlenwasserstoff der 1,2-Benzanthracen-Reihe

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Johannes Richter

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Mai 1940
Tag der Promotion: 7. Juli 1940

Jena 1940

Universitäts-Buchdruckerei Gustav Neuenhahn, Jena

N 29

Referenten: Doz. Dr. H. Beyer
Prof. Dr. H. Leuchs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550817_0103

Wenn in den letzten Jahren die polycyclischen Kohlenwasserstoffe immer mehr und mehr zu einem Brennpunkt naturwissenschaftlichen Interesses geworden sind, so ist diese Tatsache den Beziehungen zuzuschreiben, die zwischen diesen Stoffen und einem der aktuellsten medizinischen Probleme, dem Krebsproblem, aufgedeckt worden sind. Trotz des beträchtlichen Wissens, das auf vielen Gebieten der Krebsforschung zusammengetragen werden konnte, ist man leider immer noch nicht in der Lage, den wahren Ursprung dieser geheimnisvollen Krankheit zu erkennen, und auch die Behandlungsmöglichkeiten sind in ihrer Wirksamkeit sehr beschränkt. Der Forschung erwächst hieraus die Pflicht, jedem Wege zu folgen, der auf irgendeine Weise zur Klärung dieser Frage beitragen könnte.

Hierbei hat sich nun die Untersuchung der krebserregenden Substanzen als einer der fruchtbarsten Wege erwiesen.

Den ersten Hinweis, daß chemische Verbindungen mit der Entstehung des Krebses in irgendeinem Zusammenhange stehen können, stellt die im Jahre 1775 von dem Londoner Arzt Percival Pott[1]) festgestellte Tatsache dar, daß eine bestimmte Art von Hautkrebs besonders häufig bei den Kaminfegern anzutreffen war. Pott führte diese Erscheinung damals schon auf die sich dauernd wiederholende Einwirkung des Rußes auf die Haut zurück.

Durch eine synthetische chemische Verbindung, den Biebricher Scharlach R, konnte dann erstmalig im Jahre 1906 B. Fischer durch Einspritzung in das Kaninchenohr krebsähnliche Erscheinungen erzeugen. Anschließend an diese Entdeckung haben vor allem japanische Forscher bei einer ganzen Reihe verschiedener Stoffe krebserregende Eigenschaften gefunden, so vor allem bei manchen Azofarbstoffen, während in Untersuchungen anderer Forscher, die mehr oder weniger auch mit Fragen der Virusforschung in Zusammenhang stehen, in manchen Fällen hochmolekulare Eiweißkörper als Erreger krebsartiger Erscheinungen nachgewiesen wurden. Dies ist um so interessanter, als kürzlich F. Kögl und H. Erxleben[2]) nachweisen konnten, daß an dem Aufbau der Eiweißstoffe der Krebszelle auch d-Aminosäuren

1) P. Pott: Chirurgical Observations. 1775.

2) F. Kögl u. H. Erxleben: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem., 258, 57 (1939).

beteiligt sind, im Gegensatz zu den normalen Zellen, ein Hinweis, daß das Wesen der Krebskrankheit mit einer Störung des Eiweißstoffwechsels in irgendeinem Zusammenhang stehen muß. Das Schwergewicht der Forschungen über krebserregende Stoffe liegt aber bei den Produkten der Steinkohlendestillation, den krebserregenden Kohlenwasserstoffen.

So konnten im Jahre 1915 W. Yamagiwa und A. Ichikawa[3]) zeigen, daß es möglich ist, mit Hilfe von Steinkohlenteer am Kaninchenohr maligne Tumoren hervorzurufen. Ebenso gelang es R. D. Passey[4]) im Jahre 1922, durch Auftragen ätherischer Rußextrakte bei Mäusen Hautkrebs zu erzeugen. Auf dem Wege zur Isolierung der carcinogen wirkenden Stoffe bedeutete es dann einen gewaltigen Fortschritt, als W. V. Mayneord[5]) 1927 nachwies, daß alle krebserregenden Steinkohlenteerfraktionen ein ganz charakteristisches dreibandiges Fluorescenzspektrum besitzen. Man suchte nun nach Stoffen, die ein derartiges Spektrum zeigen, und fand diese im 1, 2-Benzanthracen und seinen Derivaten. E. L. Kennaway und Mitarbeiter[6]) konnten so in dem von R. Weitzenböck und A. Klingler[7]) und später von E. Clar[8]) dargestellten 1, 2, 5, 6-Dibenzanthracen die erste wohldefinierte chemische Verbindung dieser Reihe feststellen, die starke carcinogene Wirksamkeit entfaltet. Als allein wirksamer Bestandteil des Steinkohlenteers ist aber das 3, 4-Benzpyren anzusehen, das zuerst von J. W. Cook[9]), später nach Verbesserung der Darstellungsmethode auch von A. Winterstein[10]) und von L. F. Fieser[11]) synthetisch erhalten werden konnte. Wie der Vergleich der Formeln zeigt, ist auch in diesem Kohlenwasserstoff das Skelett des 1, 2-Benzanthracens enthalten:

---

3) W. Yamagiwa u. A. Ichikawa: Mitteil. med. Fakultät Kaiserl. Univ. Tokio, 15, 295 (1915).

4) R. D. Passey: Brit. med. J., 1922, II. 1112.

5) W. V. Mayneord: Biochemical J., 1930, 24, 505.

6) E. L. Kennaway u. Mitarb.: Brit. med. J., 1930, I. 1044.

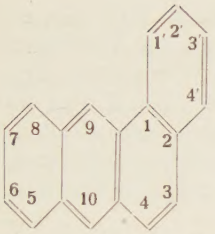
7) R. Weitzenböck u. A. Klingler: Mh. Chem., 39, 315 (1918).

8) E. Clar: Ber. dtsch. chem. Ges., 62, 357 (1929).

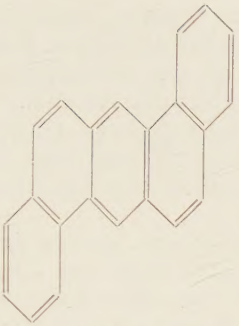
9) J. W. Cook: J. chem. Soc. [London], 1933, 398.

10) A. Winterstein, H. Vetter u. K. Schön: Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1079 (1935).

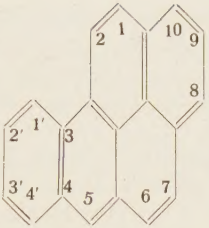
11) L. F. Fieser u. M. Fieser: J. Amer. chem. Soc., 57, 782 (1935).



1, 2-Benzanthracen

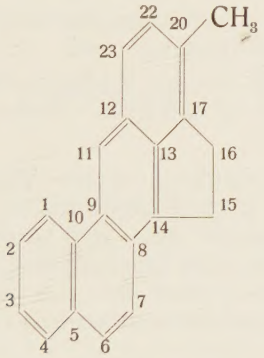


1, 2, 5, 6-Dibenzanthracen



3, 4-Benzpyren

Ein anderer carcinogener Kohlenwasserstoff, dem dieses Ringsystem zugrunde liegt, ist das Methylcholanthren:



Dieser Stoff aber, der übrigens von allen bisher untersuchten Substanzen die weitaus stärkste Wirkung ausübt, ist noch insofern von ganz besonderer Bedeutung, als in ihm eine Brücke geschlagen wird zu den körpereigenen Stoffen der Sterinreihe, denn er konnte zuerst von H. Wieland und E. Dane[12]) und kurz darauf auch von J. W. Cook und G. A. D. Haslewood[13]) sowie von A. Dansi und A. Sempronj[14]) aus Desoxycholsäure (3, 12-

12) H. Wieland u. E. Dane: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem., 219, 240 bis 244 (1933).

13) J. W. Cook u. G. A. D. Haslewood: J. chem. Soc. [London], 1934, 428—433.

14) A. Dansi u. A. Sempronj: Boll. d. lega ital. p. l. lotta contro il cancro, 10, 57—77 (1936).

Dioxycholansäure) erhalten werden. Später konnten L. F. Fieser und M. S. Newman[15]) auf ähnlichem Wege von der Cholsäure (3, 7, 12-Trioxycholansäure) zum Methylcholanthren kommen. Von großem Interesse sind ferner die Arbeiten von W. Roßner[16]) aus der Windausschen Schule. Dieser erhielt den Kohlenwasserstoff durch Selendehydrierung eines Hydrocarbazolderivats, dargestellt durch Kondensation von Cholestenon und Cholestanon mit Phenylhydrazin.

Ein ähnlicher Übergang von Stoffen der Sterinreihe in Cholanthrenderivate konnte allerdings im Organismus noch nicht nachgewiesen werden, er ist aber vom chemischen Standpunkt durchaus vorstellbar. A. Butenandt[17]) hat nun zur Klärung der Frage, ob solche Übergänge im Organismus als Anlaß zur Carcinombildung anzusehen sind, folgende Wege vorgeschlagen:

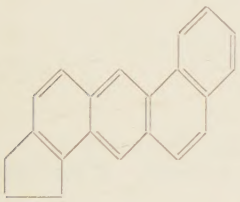
1. Präparative Darstellung der Stoffe im Zwischengebiet von carcinogenen und physiologischen Stoffen,
2. Erforschung des Sterinstoffwechsels und der dabei wirksamen Fermentsysteme, und
3. Untersuchung der im Krebsgewebe und in den Organen Krebskranker vorhandenen Stoffe auf carcinogene Wirksamkeit.

Im Sinne von Punkt 1 dieses Vorschlages sind schon in England von Cook und Mitarbeitern, in Amerika von der Fieserschen Schule eine sehr große Anzahl von Stoffen, meist Derivate des an sich unwirksamen 1, 2-Benzanthracens, untersucht worden. So konnte bei den Monomethylderivaten des 1, 2-Benzanthracens bei Substitution in 5-, 6-, 9- und 10-Stellung[18])

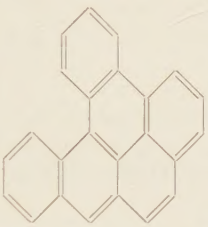
---

15) L. F. Fieser u. M. S. Newman: J. Amer. chem. Soc., 57, 961 (1935).
16) W. Roßner: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem., 249, 267—274 (1937).
17) A. Butenandt: Angew. Chem., 51, 383 (1938.)
18) [5-Methyl-Derivat], Darst.: a) J. W. Cook: J. chem. Soc. [London], 1933, 1592—1597. — b) L. F. Fieser u. M. S. Newman: J. Amer. chem. Soc., 58, 2376—2382 (1936). — c) W. E. Bachmann u. A. L. Wilds: J. Amer. chem. Soc., 60, 624—627 (1938). — Krebstest: d) W. E. Bachmann, J. W. Cook, A. Dansi, C. G. M. de Worms, G. A. D. Haslewood, C. L. Hewett u. A. M. Robinson: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B., 123, 343—368 (1937). — e) M. J. Shear: Amer. J. Cancer, 33, 499—537 (1938). —
[6-Derivat], Darst.: f) J. W. Cook: J. chem. Soc. [London], 1932, 456—472. — Test: g) J. W. Cook: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B., 111, 485—496 (1932). — h) G. Barry, J. W. Cook, G. A. D. Haslewood, C. L. Hewett, I. Hieger u. E. L. Kennaway: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B., 117, 318—351 (1935). —
[9-Derivat], Darst.: i) M. S. Newman: J. Amer. chem. Soc., 59, 1003—1006 (1937). — k) J. W. Cook, A. M. Robinson u. F. Goulden: J. chem.

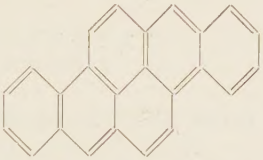
starke Aktivität festgestellt werden. Bei Substitution in 3-, 4- und 7-Stellung [19]) zeigten sich nur Anzeichen schwacher Wirksamkeit, und in den restlichen fünf Fällen war keine Carcinogenität zu bemerken [20]). Bei disubstituierten Derivaten war ein ähnlicher Wechsel der Wirksamkeit festzustellen [21]). Noch höher kondensierte Benzanthracenderivate zeigten unterschiedliches Verhalten, so waren die Verbindungen:



5, 6-Cyclopentano-1, 2-benzanthracen [22])



1, 2, 3, 4-Dibenzpyren [23])



3, 4, 8, 9-Dibenzpyren [24])

stark aktiv, während die Verbindungen:

Soc. [London], 1937, 393—396. — Test: vgl. 18e. — l) J. W. Cook u. E. L. Kennaway: Amer. J. Cancer, 33, 50—97 (1938). —

[10-Derivat], Darst.: m) L. F. Fieser u. E. B. Hershberg: J. Amer. chem. Soc., 59, 1028—1036 (1937). — n) L. F. Fieser u. J. L. Hartwell: J. Amer. chem. Soc., 60, 2555 (1938) sowie 18b u. 18k. — Test: vgl. 18d u. 18e.

19) [3-Derivat], Darst.: a) J. W. Cook: J. chem. Soc. [London], 1930, 1087—1095. — b) J. W. Cook u. A. M. Robinson: J. chem. Soc. [London], 1938, 505—513. — Test: vgl. 18g. —

[4-Derivat], Darst.: c) L. F. Fieser u. R. N. Jones: J. Amer. chem. Soc., 60, 1940—1945 (1938) sowie 18a. — Test: vgl. 18h. —

[7-Derivat], Darst.: vgl. 18f. — Test: vgl. 18e, 18f u. 18g.

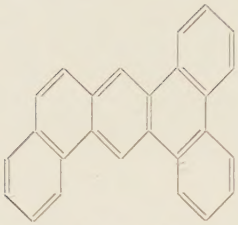
20) L. F. Fieser u. A. M. Seligman: J. Amer. chem. Soc., 60, 170—176 (1938) sowie 18e, 18f, 18g, 18h, 18k u. 19b.

21) L. F. Fieser: Amer. J. Cancer, 34, 87 (1938).

22) a) J. W. Cook: J. chem. Soc. [London], 1931, 2529—2532. — b) J. W. Cook, I. Hieger, E. L. Kennaway u. W. V. Mayneord: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B., 111, 455—484 (1932) sowie 18g und 18h.

23) E. Clar: Ber. dtsch. chem. Ges., 63, 112—120 (1930) sowie 18d.

24) a) G. B. Silbermann: Химический Журнал. Серия А. Журнал Общей Химий. (Chem. J., Ser. A., J. allg. Chem.) 6 (69), 234—235 (1937). C. 1937, I. 4787. — b) H. Vollmann, H. Becker, M. Corell u. H. Streeck: Liebigs Ann. Chem., 531, 1—159 (1937) sowie 18d.



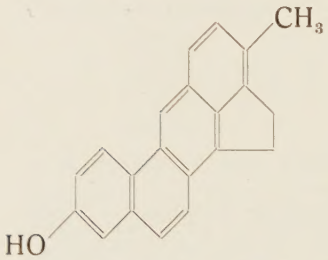
1, 2, 3, 4, 5, 6-Tribenz-anthracen [25])

und

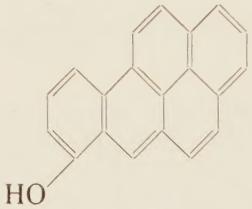
3, 4-[Naphtho-(2′,3′)]-pyren [26])

keine Aktivität entfalten.

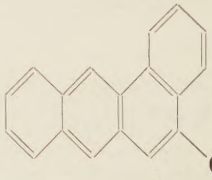
Auch bei mit aktiven Gruppen substituierten Benzanthracenderivaten erscheinen solche Unterschiede, wie folgende Beispiele zeigen:



3-Oxy-methylcholanthren [27]) inaktiv



4′-Oxy-3,4-benzpyren [28]) inaktiv



3-Oxy-1,2-benzanthracen [29]) aktiv

Andererseits wurden Verbindungen untersucht, die ein dem 1, 2-Benzanthracen ähnliches Ringsystem aufweisen, aber zum Teil Stickstoff enthalten. Dabei konnte bei manchen, wie

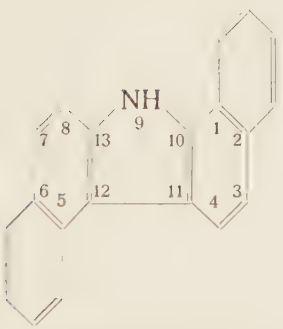
25) a) L. F. Fieser u. Emma M. Dietz: Ber. dtsch. chem. Ges., 62, 1831 (1929). — b) W. E. Bachmann u. L. H. Pence: J. Amer. chem. Soc., 59, 2339 bis 2342 (1937).

26) J. W. Cook, C. L. Hewett u. I. Hieger: J. chem. Soc. [London], 1933, 395—405.

27) a) J. W. Cook u. C. G. M. de Worms: J. chem. Soc. [London], 1937, 1825—1828. — b) L. F. Fieser u. B. Riegel: J. Amer. chem. Soc., 59, 2561 bis 2565 (1937).

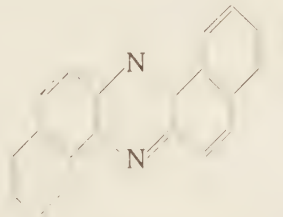
28) a) L. F. Fieser, E. B. Hershberg u. M. S. Newman: J. Amer. chem. Soc., 57, 1509—1510 (1935). — b) L. F. Fieser, E. B. Hershberg, L. Long (jr.) u. M. S. Newman: J. Amer. chem. Soc., 59, 475—478 (1937).

29) L. F. Fieser u. E. M. Dietz: J. Amer. chem. Soc., 51, 3141—3148 (1929).



1, 2, 5, 6-Dibenzcarbazol [30])

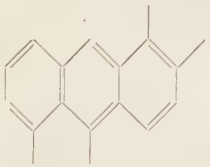
schwache Aktivität festgestellt werden, während andere, z. B.



1, 2, 5, 6-Dibenzphenazin [31])

inaktiv waren.

Abgesehen von den bisher angeführten Stoffen, die alle zum 1, 2-Benzanthracen in irgendeiner Beziehung stehen, konnten auch noch bei einigen anderen Kohlenwasserstoffen, die dieses Skelett nicht enthalten, carcinogene Wirkungen gefunden werden. Es ist dies einmal das 5, 10-Dimethylen-1, 2-cyclopentanoanthracen [32]):



30) E. Boyland u. A. M. Brues: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B., 122, 429—441 (1937).

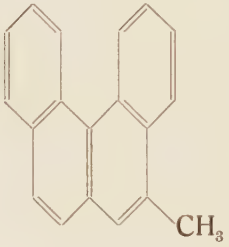
31) E. P. 339 283, C. 1931, I. 1174. — F. P. 699 055, C. 1931, I. 3173.

32) L. F. Fieser u. E. B. Hershberg: J. Amer. chem. Soc., 59, 394—398 (1937).

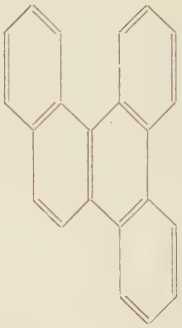
zugleich der einzige bekannte Kohlenwasserstoff mit nur drei aromatischen Ringen, der, wenn auch nur schwache, Wirkungen entfaltet.

Von größerer Bedeutung ist dagegen noch das 3, 4-Benzphenanthren [33]), das selbst nur langsam Carcinome hervorruft, und seine zum Teil stärker wirksamen Derivate, vor allem das 2-Methyl-3, 4-benzphenanthren und das 1, 2, 3, 4-Dibenzphenanthren:

3, 4-Benzphenanthren



2-Methyl-3, 4-benzphenanthren [33a]) [18d])



1, 2, 3, 4-Dibenzphenanthren
1, 2-Benzchrysen [34])

Hiervon ist nun der letztgenannte der einzige bis jetzt bekannte carcinogene Kohlenwasserstoff, der das Chrysenskelett enthält. Der Gedanke, daß Chrysen und seine Derivate zu untersuchen, lag eigentlich schon lange nahe, zumal O. Diels [35]) diesen Kohlenwasserstoff als Dehydrierungsprodukt des Cholesterins hatte isolieren können.

So glaubten C. C. Twort und J. D. Fulton [36]) beim Chrysen selbst krebserregende Wirkung feststellen zu können, diese wurde aber durch A. Winterstein und O. Schürch [37]) dem mit Hilfe der chromatographischen Adsorptionsmethode aus dem Handelschrysen abtrennbaren 1, 2-Benzcarbazol zugeschrie-

33) a) J. W. Cook: J. chem. Soc. [London], 1931, 2524—2528. — b) C. L. Hewett: J. chem. Soc. [London], 1936, 596—599. — c) M. S. Newman u. L. M. Joshel: J. Amer. chem. Soc., 60, 485—488 (1938), vgl. 18h.

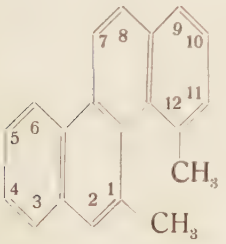
34) C. L. Hewett: J. chem. Soc. [London], 1938, 193—196.

35) O. Diels u. Mitarb.: Ber. dtsch. chem. Ges., 60, 140 (1927). — Liebigs Ann. Chem., 459, 1 (1927).

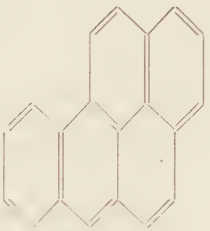
36) C. C. Twort u. J. D. Fulton: J. Pathol. Bacteriology, 33, 119 (1930).

37) A. Winterstein u. O. Schürch: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem., 230, 169 (1934). — 236, 79—91 (1935).

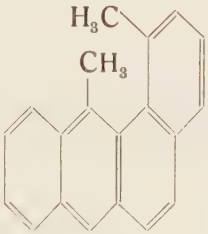
ben. Auch ein Vergleich der chemischen Reaktionsfähigkeit, wie sie L. F. Fieser und Mitarbeiter[38]) gegenüber Methylformanilid, Salpetersäure, Diazokörpern sowie vor allem Bleitetraacetat, und neuerdings auch H.-J. Eckhardt[39]) gegenüber Benzopersäure festgestellt haben, läßt das Chrysen in seinem Verhalten an die Seite der inaktiven Kohlenwasserstoffe treten. Allerdings zeigen bei diesen Reaktionen manche Substanzen abweichendes Verhalten, so daß die Anwendung dieser Regel nur mit Vorsicht geschehen darf. Dagegen hat L. F. Fieser[40]) bei der Untersuchung der Bindungsstruktur im 3, 4-Benzpyren festgestellt, daß dieses eher vom Chrysen als vom 1, 2-Benzanthracen abzuleiten ist, und hat zur weiteren Klärung dieser Frage den Vergleich folgender Verbindungen vorgeschlagen:



1, 12-Dimethylchrysen



3, 4-Benzpyren



1′, 9-Dimethyl-
1, 2-benzanthracen

Dies alles gab den Anreiz dazu, auch das Chrysenskelett enthaltende Kohlenwasserstoffe zu synthetisieren und sie der Untersuchung auf carcinogene Wirksamkeit zugänglich zu machen. So versuchte ich anfangs in Fortsetzung der von H. Beyer[41]) begonnenen Arbeiten, das von diesem durch Ringschluß aus der γ-[Chrysenyl-2]-buttersäure erhaltene 1′-Keto-1′, 2′, 3′, 4′-tetrahydro-1, 2-benzchrysen zum Tetrahydrobenzchrysen zu reduzieren und hieraus durch Dehydrierung das 1, 2-Benzchrysen zu erhalten.

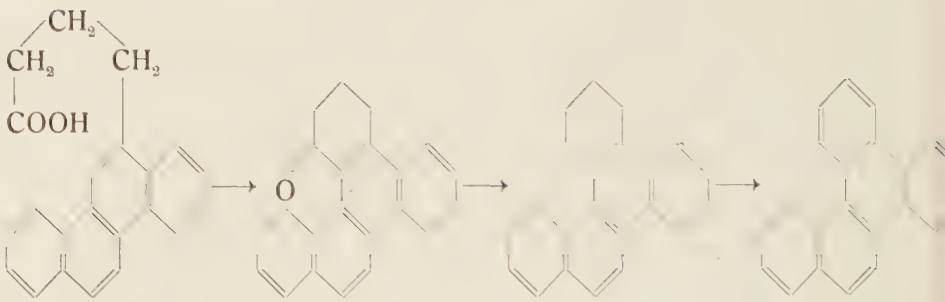
---

38) L. F. Fieser u. Mitarb.: J. Amer. chem. Soc., 60, 1893 (1938). — 60, 2542 (1938).

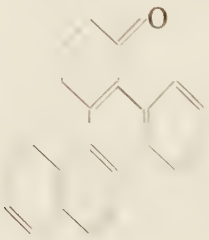
39) H.-J. Eckhardt: Ber. dtsch. chem. Ges., 73, 13 (1940).

40) L. F. Fieser u. Mitarb.: J. Amer. chem. Soc., 60, 170 (1938). — Nucleus, 15, 107—109 (1938).

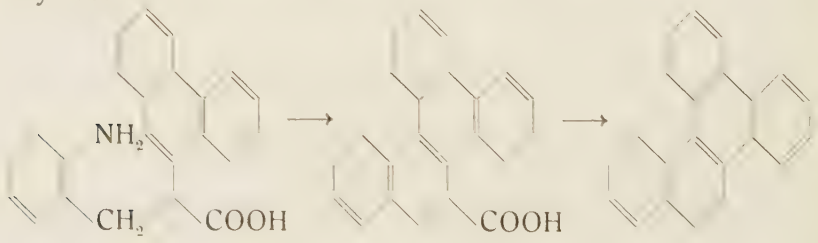
41) H. Beyer: Ber. dtsch. chem. Ges., 71, 915—922 (1938).



Es gelang aber trotz mannigfaltigster Versuche nicht, diese Reduktion durchzuführen. Wie später noch eingehender zu beschreiben sein wird, zeigt sich das Sauerstoffatom an dieser Stelle des Moleküls als äußerst wenig reaktionsfähig. Wegen der Erfolglosigkeit dieser Bemühungen beabsichtigte ich dann, in entsprechender Weise von der von H. Beyer erhaltenen γ-[Chrysenyl-1]-buttersäure ausgehend, das gesteckte Ziel zu erreichen, da das hierbei als Zwischenprodukt zu erwartende 4′-Keto- 1′, 2′, 3′, 4′-tetrahydro-1, 2-benzchrysen:

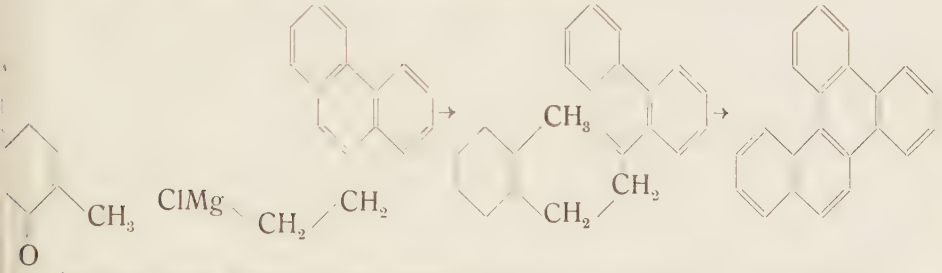


der Reduktion offenbar leichter zugänglich sein müßte. Inzwischen aber veröffentlichte C. L. Hewett in der oben [34]) genannten Arbeit die auf einem anderen Wege gelungene Synthese des 1, 2-Benzchrysens:



und ich nahm daher von einer weiteren Verfolgung dieses Planes vorläufig Abstand.

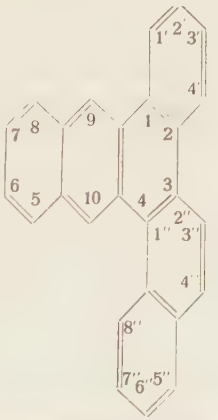
Allerdings gibt eine zweite von E. Bergmann[42]) beschriebene Synthese dieses Kohlenwasserstoffes:



insofern den Anreiz dazu, diesen Plan bei passender Gelegenheit wieder aufzunehmen, als die von beiden Forschern über die Eigenschaften der Verbindung und ihres Pikrats gemachten Angaben sehr erheblich voneinander abweichen. Berichte über die carcinogene Wirkung des von Bergmann beschriebenen Produktes stehen im übrigen noch aus.

Als gleichfalls von großem Interesse packte ich nun die Synthese des bisher unbekannten 1, 2-[Naphtho-(2′, 3′)]-chrysens an, das in sich die Skelette des 1, 2-Benzanthracens, des 3, 4-Benzphenanthrens und des Chrysens vereinigt:

1, 2-[Naphtho-(2′, 3′)]-chrysen



3,4-[Naphtho-(2″, 1″)]-1, 2-benzanthracen *)

42) E. Bergmann: J. Amer. chem. Soc., 60, 1798—1799 (1938).

*) Ich werde zur Vereinfachung der Bezeichnungsweise von den Substanzen mit obenstehendem Skelett als von Anthracenderivaten sprechen und dabei die oben beim „3, 4-[Naphtho-(2″, 1″)]-1, 2-benzanthracen" (zweite Strukturformel) angegebene Bezifferung benutzen.

Als Ausgangsmaterial für den Aufbau dieses Ringsystems zeigt sich die o-[Chrysenoyl-2]-benzoesäure als geeignet, die selbst durch Kondensation von Chrysen mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten werden kann. Die unter den Bedingungen der Friedel-Craftsschen Reaktion reaktionsfähigsten Stellen des Chrysenmoleküls sind im allgemeinen die 2- und 8-Stellung, wie in neuerer Zeit K. Funke und Mitarbeiter[43]) sowie H. Vollmann und H. Becker[44]) zeigen konnten. Als Abweichung von dieser Regel ist bisher nur das von K. Funke erhaltene 1-Acetylchrysen sowie die von H. Beyer[41]) aus Chrysen und Bernsteinsäureanhydrid in Nitrobenzol gewonnene β-[Chrysenoyl-1]-propionsäure zu nennen. Diese besondere Reaktionsfähigkeit der Stellungen 2 und 8 im Chrysenskelett steht auch im Einklang mit den Erfahrungen bei der Anwendung anderer Substitutionsmethoden, so bei der Chlorierung, Bromierung und Nitrierung[45]), bei der Umsetzung mit Chlorsulfonsäure[45b]), sowie bei der Bildung des 2, 2′-Dichrysenyls und des Dinaphthoperylens nach der Methode der I. G. Farbenindustrie A.G.[46]) und nach B. Schiedt[47]), wo gleichfalls stets Substitution in 2-Stellung, und bei Besetzung dieser Stelle in 8-Stellung erfolgt.

Die so mit Benzol als Verdünnungsmittel in guter Ausbeute erhaltene o-[Chrysenoyl-2]-benzoesäure konnte von dem nicht umgesetzten Chrysen durch Extraktion mit heißer verdünnter Natronlauge leicht getrennt werden. Sie zeigt als hervorstechende Eigenschaft eine leuchtend blaue Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure und gibt gut kristallisierende Methyl- und Äthylester. Beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Benzol entstand das o-[Chrysenoyl-2]-benzoylchlorid, eine Substanz, die durch ein außerordentlich gutes Kristallisationsvermögen sowie durch große Beständigkeit gegenüber Wasser und Alkoholen ausgezeichnet ist. So konnte nach einstündigem Kochen in Methanol nur ein ganz geringfügiges Absinken des Schmelzpunktes festgestellt werden, die vollständige Bildung des Methylesters trat erst durch Zugabe von Natriummethylat ein. Durch Kochen mit wäßrigem Ammoniak wurde ferner aus dem Chlorid das Amid erhalten.

---

43) K. Funke u. Mitarb.: J. prakt. Chem., 144, 242 (1936). — 145, 309 (1936). — 146, 151 (1936).

44) DRP. 652 912 — C. 1938. I. 2064.

45) a) F. P. 793 893 — C. 1936. I. 4075. — b) E. P. 446 968 — C. 1936. II. 1620.

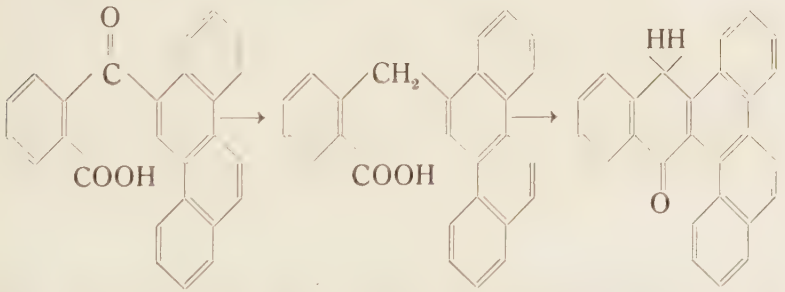
46) F. P. 795 447 — DRP. 638 485 — C. 1936. II. 4051.

47) B. Schiedt: Ber. dtsch. chem. Ges., 71, 1248 (1938).

Im Gegensatz zur Kondensation in Benzol wurde bei der Anwendung von Nitrobenzol als Lösungsmittel das Ausgangsmaterial fast quantitativ zurückerhalten. Die in Natronlauge lösliche Fraktion enthielt neben Phthalsäure nur eine äußerst geringe Menge eines Kondensationsproduktes, das lediglich durch seine gleichfalls blaue Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure als solches zu erkennen war. Das Nitrobenzol übte bei dieser wie auch bei anderen Reaktionen eine recht starke Oxydationswirkung auf die übrigen vorhandenen Stoffe aus, was sich einerseits durch das Auftreten eines intensiven Isonitrilgeruchs bei der alkalischen Extraktion, andererseits in der weitgehenden Verunreinigung des Reaktionsproduktes durch teerige Substanzen bemerkbar machte. Besonders diese letzten erschweren die Weiterverarbeitung bei den Nitrobenzol-Kondensationen außerordentlich.

Durch Clemmensen-Reduktion wurde aus der o-[Chrysenoyl-2]-benzoesäure die entsprechende o-[Chrysenyl-2-methyl]-benzoesäure erhalten, feine farblose Nadeln, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen. Sie gibt gleichfalls gut kristallisierende Methyl- und Äthylester.

Für den Ringschluß dieser Säure zum entsprechenden Anthronderivat:



steht theoretisch eine ganze Reihe von Möglichkeiten zur Verfügung, so die Überführung in das Säurechlorid mittels Phosphorpentachlorids und nachfolgende Behandlung mit Aluminiumchlorid [48]); statt Phosphorpentachlorid kann auch Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin [49]), statt Aluminiumchlorid Zinn(IV)-chlorid [50]) angewandt werden. In manchen ähnlichen Fällen läßt

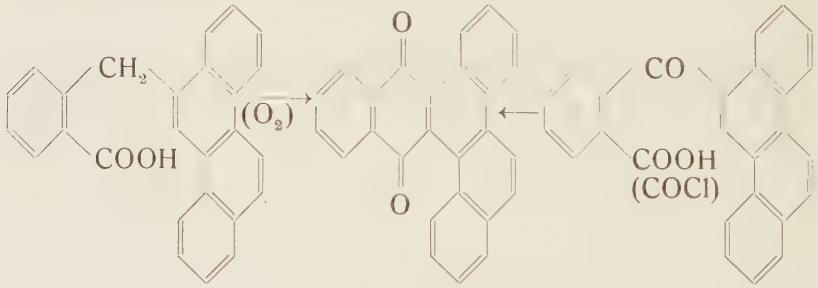
48) J. v. Braun, G. Blessing u. R. S. Cahn: Ber. dtsch. chem. Ges., 57, 908 (1924).

49) L. F. Fieser u. M. A. Peters: J. Amer. chem. Soc., 54, 4373 (1932).

50) a) L. F. Fieser u. M. Fieser: J. Amer. chem. Soc., 57, 782 (1935). — b) W. E. Bachmann: J. org. Chemistry, 3, 434 (1938).

sich der Ringschluß auch durch Erhitzen der freien Säure mit Zinn(IV)-chlorid [51]) oder Zinkchlorid [52]), oder durch Erhitzen des Säurechlorids allein [53]) bewerkstelligen. Eine weitere Reihe von ringschließenden Agenzien sind Säuren und Säureanhydride, wie Phosphorpentoxyd [54]), sirupöse Phosphorsäure [55]), starke Schwefelsäure [56]), Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Chlor- oder Jodwasserstoff [57]) oder von Zinkchlorid [58]), sowie wasserfreier Fluorwasserstoff [59]).

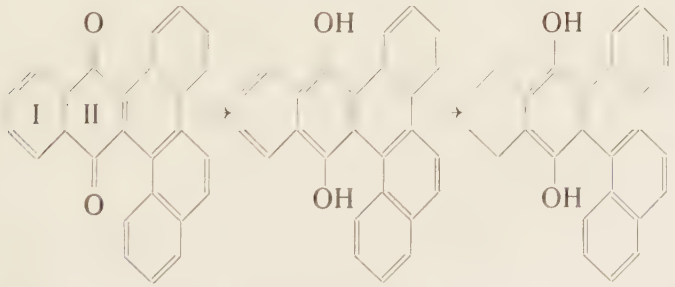
Hiervon erwies sich die zuerst genannte Methode bei Verwendung von Nitrobenzol als Lösungsmittel wegen der obenerwähnten Oxydationswirkung als hier nicht geeignet. Wendete man statt Nitrobenzol Chlorbenzol an, so trat dieses selbst weitgehend mit in Reaktion und gab schwer trennbare Gemische. Die Anwendung von Thionylchlorid bereitet wegen der geringen Löslichkeit der Ausgangssäure in Äther Schwierigkeiten. Schwefelsäure wirkte sulfonierend ein. Bei der Anwendung eines Verfahrens von E. Kramer [60]), nämlich Kochen der Säure mit Benzoylchlorid in Trichlorbenzol, trat zwar Ringschluß ein, aber durch gleichzeitige Oxydation konnte nur das entsprechende Anthrachinon in sehr geringer Ausbeute erhalten werden:



3, 4-[Naphtho-(2″, 1″)]-1, 2-benzanthrachinon

51) J. W. Cook u. C. L. Hewett: J. chem. Soc. [London], 1933, 398.
52) J. W. Cook: J. chem. Soc. [London], 1930, 1087.
53) G. Schroeter u. Mitarb.: Ber. dtsch. chem. Ges., 57, 2003 (1924). — 62, 645 (1929).
54) G. Haberland u. Mitarb.: Ber. dtsch. chem. Ges., 71, 470 (1938). — 71, 2619 (1938).
55) A. Koebner u. R. Robinson: J. chem. Soc. [London], 1938, 1994.
56) W. v. Miller u. Rohde: Ber. dtsch. chem. Ges., 23, 1887 (1890).
57) R. Scholl u. K. Meyer: Ber. dtsch. chem. Ges., 65, 1398 (1932). — 69, 707 (1936). — 71, 1482 (1938).
58) L. F. Fieser u. E. B. Hershberg: J. Amer. chem. Soc., 59, 1028 (1937). — 60, 1893 (1938).
59) L. F. Fieser u. E. B. Hershberg: J. Amer. chem. Soc., 61, 1272 (1939).
60) DRP. 590 579 — C. 1934. II. 3846.

In weit besserer Ausbeute ist diese letztgenannte Verbindung aber erhältlich, wenn man unter Anwendung der gleichen Methode sofort von der o-[Chrysenoyl-2]-benzoesäure oder deren Chlorid ausgeht. Dieses orangerote, in feinen Nadeln kristallisierende Chinon diente nun als Ausgangsstoff für die weiteren Versuche, zum Kohlenwasserstoff zu gelangen. Es wurde zunächst einmal auf sein Verhalten bei der katalytischen Hydrierung mit Platin als Katalysator in Eisessig als Lösungsmittel untersucht. Unter Aufnahme von sechs Wasserstoffatomen je Molekül Anthrachinon ging hierbei die anfänglich nur wenig gelöste Substanz völlig in Lösung, während die Farbe der Lösung von Orangerot über Grün nach Gelb mit intensiv blauer Fluorescenz wechselte. Bei Luftzutritt trat unter Zersetzung des gebildeten Produktes wieder Rotfärbung ein. Wahrscheinlich erfolgt in Analogie zur Hydrierung des Anthrachinons[61]) zuerst unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen die Bildung eines Anthrahydrochinons, das allerdings wegen seiner leichten Oxydierbarkeit, besonders in Gegenwart von Platin, nicht isoliert werden konnte:

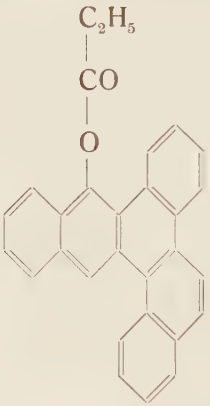


Hierdurch erhält der vorher parachinoide Ring II benzoiden, der vorher benzoide Ring I dagegen orthochinoiden Charakter, so daß Ring I jetzt auch leicht unter Aufnahme von vier Wasserstoffatomen hydriert werden kann. Bei Luftzutritt geht dann das gebildete 3, 4-[Naphtho-(2″, 1″)]-1, 2-benz-5, 6, 7, 8-tetrahydroanthrahydrochinon wieder in das entsprechende hydrierte Chinon über. Die zweite Stufe der Hydrierung steht hierbei in Parallele zu den am Anthracen selbst und an anderen Derivaten gemachten

61) a) A. Skita: Ber. dtsch. chem. Ges, 58, 2685—2697 (1925). — b) A. Skita: Ber. dtsch. chem. Ges., 60, 2522—2527 (1927). — c) C. Dufraisse u. J. Houpillart: C. R. hebd. Séances Acad. Sci., 205, 740—743 (1937).

Erfahrungen[62]), bei denen sich auch der orthochinoide Ring unter Aufnahme von vier Wasserstoffatomen leicht hydrieren läßt.

Nachdem Versuche, das Anthrachinon mit Semicarbazidchlorid oder Methylmagnesiumjodid umzusetzen, oder es nach C. Graebe und C. Liebermann[63]) mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure im Einschlußrohr zu reduzieren, fehlgeschlagen waren, konnte endlich durch Anwendung des Reduktionsverfahrens von K. Miescher und J. R. Billeter[64]) ein Reduktionsprodukt erhalten werden, das nach Analyse und Molekulargewicht für einen Anthranolpropionsäureester gehalten werden muß:



Hierbei muß wohl die Stellung 9 als Haftstelle des Propionsäurerestes angesehen werden, denn die Stellung 10 erscheint, wie später noch zu besprechen sein wird, als sterisch behindert und zur Aufnahme eines so großen Restes nicht befähigt. Bei der Verseifung dieser farblosen Verbindung mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge tritt sofort starke Gelbfärbung auf, und bei der Weiterverarbeitung eintretende Oxydation bewirkt, daß nur ganz vorübergehend einmal kleine sechsseitige gelbe Blättchen unter dem Mikroskop gefaßt werden konnten, die vielleicht das Anthron-(9) darstellen, aber zu weiteren Untersuchungen nicht ausreichten.

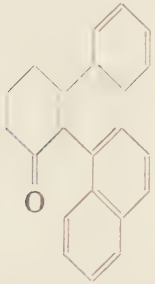
---

62) a) G. Schroeter: Ber. dtsch. chem. Ges., 57, 2003 (1924). — b) K. Fries u. K. Schilling: Ber. dtsch. chem. Ges., 65, 1494 (1932). — c) H. Beyer: Ber. dtsch. chem. Ges., 70, 1490 (1937).

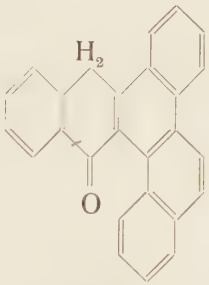
63) C. Graebe u. C. Liebermann: Liebigs Ann. Chem., Spl., 7, 287 (1870).

64) K. Miescher u. J. R. Billeter: Helv. Chim. Acta, 22, 601 (1939).

Einen anderen Verlauf nahm die Mikrozinkstaubdestillation [65]) des Propionsäureesters. Hierbei konnte eine gelbe, in Nadeln kristallisierende Substanz isoliert werden, die sich als mit dem auf gleiche Weise erhaltenen Destillationsprodukt des Anthrachinons identisch erwies. Diese Verbindung, nach der Analyse ein Anthron, das in weit größerer Ausbeute aus dem Anthrachinon durch Zinkstaubschmelze nach E. Clar [66]) erhältlich ist, zeigt nun ein Verhalten, das es mit dem oben schon erwähnten, von H. Beyer [41]) dargestellten, 1′-Keto-1′, 2′, 3′, 4′-tetrahydro-1, 2-benzchrysen durchaus in Parallele setzt.



1′-Keto-1′, 2′, 3′, 4′-tetrahydro-1, 2-benzchrysen



3, 4-[Naphtho-(2″, 1″)]-1, 2-benzanthron-(10)

Wie bei diesem zeigt nämlich das Sauerstoffatom eine außerordentliche Reaktionsträgheit. So schlugen Versuche, das Anthron mit Semicarbazidchlorid, Hydroxylaminhydrochlorid oder Methylmagnesiumjodid umzusetzen, es nach Clemmensen oder mit Phosphor und Jodwasserstoff in Propionsäure nach Miescher und Billeter [64]) zu reduzieren, fehl. Das Sauerstoffatom, halbseitig von Benzolkernen umgeben, scheint hierdurch gegen äußere chemische Einflüsse weitgehend abgeschirmt zu sein. Eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegen reduzierende Agenzien ist übrigens auch schon dem 1, 2, 5, 6-Dibenzanthracen sowie dem 1, 2-Benzanthracen eigen [67]). Es dürfte daher interessieren, auch andere Verbindungen mit ähnlicher Konstitution auf ihr Verhalten unter entsprechenden Bedingungen zu prüfen.

Nachdem so alle Versuche, durch weitere Reduktion des Anthrons zu dem erstrebten Kohlenwasserstoff zu gelangen, zum Scheitern verurteilt waren, wurde schließlich in der nach Mar-

---

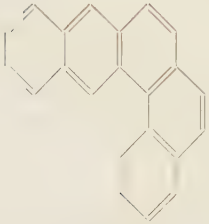
65) F. Kögl u. W. B. Deijs: Liebigs Ann. Chem., 515, 20 (1935).
66) E. Clar: Ber. dtsch. chem. Ges., 71, 920 (1939).
67) J. W. Cook: J. chem. Soc. [London], 1931, 3273—3279.

tin[68]) modifizierten Clemmensen-Reduktion des Anthrachinons ein Weg gefunden, um diese Schwierigkeiten zu überwinden. Bei Ausführung dieser Reaktion in einer Wasserstoffatmosphäre gelang es, nach Eindampfen des als Lösungsmittel dienenden Toluols durch Hochvakuumsublimation des Rückstandes einen Stoff zu isolieren, der sich nach Analyse und Molekulargewicht als der gesuchte Kohlenwasserstoff erwies.

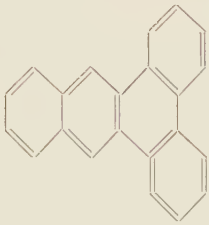
1, 2-[Naphtho-(2′, 3′)]-chrysen kristallisiert aus Äthanol in derben, stark glänzenden monoklinen Nadeln, die bei 173—174° schmelzen. Es sublimiert bei 170—190°/0,05 mm und zeigt gute Löslichkeit in Benzol und dessen Homologen, weniger gute in kaltem Äthanol. Die Lösungen fluorescieren kaum, wohl aber zeigt der Stoff unter der Quarzlampe intensiv blaue Fluorescenz.

Die zu den erhaltenen analytischen Daten auch passende Formel eines 3, 4-[Naphtho-(2″, 1″)]-1, 2-benz-9, 10-dihydroanthracens ist bei der Art der Darstellung von geringerer Wahrscheinlichkeit. Nach Untersuchungen von Cook[67]) verstärken nämlich die einem Anthracenmolekül ankondensierten Benzolringe den aromatischen Charakter des Meso-Ringes, wenn die Kondensation angular erfolgt, während linear ankondensierte Ringe das Gegenteil bewirken. — So schlugen auch hier bis jetzt Versuche, durch Selen eine Dehydrierung zu erreichen, fehl. Immerhin dürfte bei Vorliegen größerer Substanzmengen vor allem das Verhalten bei der katalytischen Hydrierung über die Zusammensetzung der Verbindung den letzten Aufschluß geben.

Im übrigen ist auch ein Vergleich der Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffes mit denen jener Verbindungen interessant, die sich von ihm nur durch das Fehlen eines Benzolkerns unterscheiden:



1, 2-Benztetraphen
lange hellgelbe Nadeln
F. 135-136° [69])



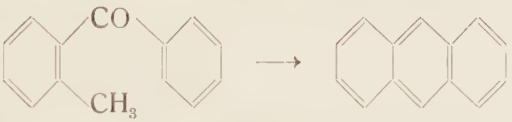
5, 6-Benztetraphen
lange gelbe Nadeln
F. 196-197° [70])

1, 2-Benzchrysen
farblose Nadeln
F. 114,5-115° [34])

68) E. L. Martin: J. Amer. chem. Soc., 58, 1438 (1936).
69) C. L. Hewett: J. chem. Soc. [London], 1938, 1286—1291.
70) E. Clar: Ber. dtsch. chem. Ges., 62, 350—359 (1929).

Diese Stoffe geben allerdings rote Pikrate, während ein solches beim Naphthochrysen nicht erhalten werden konnte, ebensowenig wie eine Molekülverbindung mit 2, 7-Dinitroanthrachinon [71]). Auch eine Untersuchung auf carcinogene Eigenschaften steht noch aus.

Durch Anwendung substituierter Chrysene und Phthalsäureanhydride als Ausgangsmaterial besteht nun die Möglichkeit, in gleicher Weise auch substituierte Derivate zu synthetisieren. Der Ersatz der Phthalsäureanhydride durch o-Toluylchlorid und dessen Homologe schließlich dürfte unter Benutzung der Elbsschen



Reaktion [72]) zu gleichen Ergebnissen führen und somit dazu beitragen, unsere Kenntnisse über polycyclische und vielleicht krebserregende Stoffe zu erweitern.

71) a) Fritzsche: J. prakt. Chem. [1], 101, 340 (1867). — 105, 132 (1868). — b) E. Schmidt: J. prakt. Chem. [2], 9, 250 (1874). — c) L. Ruzicka: Helv. chim. Acta, 1933, 827.

72) K. Elbs: Ber. dtsch. chem. Ges., 17, 2848 (1884). — 19, 408 (1886). — J. prakt. Chem. [2], 33, 185 (1886). — 35, 471 (1887). — 41, 1 (1890).

Beschreibung der Versuche.

1. Kondensation von Chrysen mit Phthalsäureanhydrid nach Friedel-Crafts in Benzol. Darstellung von o-[Chrysenoyl-2]-benzoesäure.

28,5 g Chrysen (1/8 Mol) und 18,5 g Phthalsäureanhydrit (1/8 Mol) wurden fein gepulvert in 250 ccm Benzol suspendiert, auf 35—40° erwärmt und unter Rühren mit 33,4 g (2/8 Mol) gepulvertem Aluminiumchlorid und weiteren 150 ccm Benzol versetzt. Hierbei färbte sich die Suspension erst orange und schließlich tiefrot. Nach etwa fünfstündigem Rühren bei gleichbleibender Temperatur ließ man über Nacht stehen und zersetzte dann mit 300 ccm Eiswasser und 50 ccm konzentrierter Salzsäure. Das Benzol wurde mit Wasserdampf abdestilliert, die ausgeschiedene Säure abgesaugt (aus dem Filtrat schied sich beim Stehen im Eisschrank etwa 1 g o-Benzoylbenzoesäure ab, Schmp. 127°), mit Wasser gewaschen und noch feucht zerrieben.

Dies Produkt wurde mit etwa 500 ccm 0,5 n Natronlauge eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und die gebildete Suspension auf einer großen angewärmten Nutsche abgesaugt. Der Rückstand wurde noch zweimal in gleicher Weise extrahiert und die Filtrate zur Kristallisation über Nacht im Eisschrank gelassen. Das in feinen Nadelbüscheln ausgeschiedene Natriumsalz wurde abgesaugt, mit 0,5 n Natronlauge nachgewaschen, in Wasser suspendiert und mit verdünnter Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion versetzt. Die ausgefallene Säure wurde abfiltriert, bis zur Entfernung der Salzsäure gewaschen und bei 110°/30 mm im Vakuumschrank getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt war hell grünlich-gelb gefärbt, zeigte unter der Quarzlampe hell violettblaue Fluorescenz und schmolz bei 197—199°. Die Ausbeute hieran betrug 25 g.

Diese Substanz wurde aus 100 ccm Eisessig und 12,5 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Das erhaltene Produkt, 22 g, Schmp. 194—197°, wurde nochmals mit 88 ccm Eisessig und 11 ccm Essigsäureanhydrid ausgekocht. Die hierbei erhaltenen Kristalle fluorescieren im Ultraviolett hell weißlichblau. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure zuerst mit rotbrauner Farbe, die dann rasch in ein leuchtendes Blau übergeht. Der Schmelzpunkt ist 213—214°, die Ausbeute betrug 14,4 g, das sind 30,2%.

2. Darstellung von o-[Chrysenoyl-2]-benzoesäuremethylester.

1 g o-[Chrysenoyl-2]-benzoesäure wurde mit 50 ccm 20%iger methanolischer Salzsäure eine Stunde gekocht. Hierbei ging der Ausgangsstoff anfangs klar in Lösung. Bei längerem Kochen fing der Ester an, sich auszuscheiden. Nach Abkühlen und Stehen über Nacht wurden die ausgeschiedenen farblosen Kristalle abgesaugt und bei 110°/10 mm eine Stunde getrocknet. Die jetzt schwach gelblichen, rhombischen Prismen fluorescieren unter der Quarzlampe nur schwach olivgrün und lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blutroter Farbe, die über Braun in Dunkelgrün übergeht. Sie schmelzen bei 176—177°, die Ausbeute betrug 1 g.

$C_{27}H_{18}O_3$ (390)
Ber.: C 83,05 H 4,65 OCH_3 7,95
Gef.: C 83,13 H 4,80 (M) OCH_3 8,03.

3. Darstellung von o-[Chrysenoyl-2]-benzoesäureäthylester.

0,7 g o-[Chrysenoyl-2]-benzoesäure wurden mit 50 ccm 17%iger ätlianolischer Salzsäure 1,5 Stunden gekocht. Die Säure löste sich glatt, der Äthylester kristallisierte aber im Gegensatz zum Methylester weder in der Hitze noch in der Kälte aus. Die Lösung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit 16 ccm Äthanol aufgenommen, in der Hitze gelöst und zur Kristallisation in den Eisschrank gestellt. Die schlecht ausgebildeten Kristalle waren auch nach nochmaliger Umkristallisation noch schwach gelblich. Nach Trocknen bei 105°/8 mm zeigten sie den Schmp. 134°. Sie fluorescieren im Ultraviolett schwach graugelb und lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blutroter Farbe, die bald braun wird.

$C_{28}H_{20}O_3$ (404)
Ber.: C 83,14 H 4,99
Gef.: C 82,89 H 5,09 (M).

4. Darstellung von o-[Chrysenoyl-2]-benzoylchlorid.

3,76 g o-[Chrysenoyl-2]-benzoesäure (0,01 Mol) wurden mit 8,35 g Phosphorpentachlorid (0,04 Mol) in 60 ccm Benzol 30 Minuten gekocht. Beim Erkalten kristallisieren aus der klaren gelben Lösung derbe, ziemlich große Kristalle, die rhombische Gestalt zeigen. Sie wurden abgesaugt, mit wenig Benzol gewaschen und bei 100°/12 mm über Kaliumhydroxyd und Paraffin getrocknet.

Die hierbei leicht gelbliche Farbe annehmenden Kristalle schmelzen bei 219°. Sie lösen sich in zehn Teilen heißem Benzol; die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist wie bei der Ausgangssäure im ersten Augenblick rot, um dann schnell blau zu werden. Die Ausbeute betrug 3,05 g.

$C_{26}H_{15}O_2Cl$ (395)
Ber.: C 79,08 H 3,83 Cl 8,98
Gef.: C 79,30 H 3,99 (M) Cl 8,82.

Das Säurechlorid reagiert nur sehr langsam mit Alkoholen, z. B. sank der Schmelzpunkt bei einstündigem Kochen mit der fünfzigfachen Menge Methanol nur auf 212°, es war also nur sehr geringe Veresterung eingetreten. Dagegen konnte nach Zusatz von Natriummethylat durch viertelstündiges Kochen der Methylester erhalten werden, der durch Mischschmelzpunkt identifizert wurde. Ebenso trat mit Wasser nur geringe Reaktion ein, doch konnte mit wäßrigem Ammoniak das Amid erhalten werden, wie im folgenden beschrieben wird.

5. Darstellung von o-[Chrysenoyl-2]-benzamid.

0,4 g o-[Chrysenoyl-2]-benzoylchlorid wurden mit 20 ccm 10%iger Ammoniaklösung versetzt und das Ganze mit Wasser auf 150 ccm verdünnt. Nach dreistündigem Kochen wurde heiß von dem geringen festen Rückstand abfiltriert. Aus dem Filtrat schieden sich bei längerem Stehen in der Kälte farblose, fadenförmige Kristallnadeln ab. Diese lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure wie die Säure und das Chlorid mit zuerst roter, dann schnell blau werdender Farbe. Durch verdünnte Natronlauge und auch schon durch siedendes Äthanol werden sie unter Ammoniakabspaltung zersetzt. Beim Erhitzen färben sie sich bei 138° gelb, sintern leicht bei 148°, und schmelzen dann bei 158° unter Zersetzung.

$C_{26}H_{17}O_2N$ (375)
Ber.: N 3,74
Gef.: N 3,80 (M).

6. Darstellung von o-[Chrysenyl-2-methyl]-benzoesäure durch Clemmensen-Reduktion aus o-[Chrysenoyl-2]-benzoesäure.

10 g o-[Chrysenoyl-2]-benzoesäure wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit 50 g Zinkamalgam versetzt. Zu der warmen

Lösung wurde vorsichtig eine Lösung von 20 g Chlorwasserstoff in 150 ccm Eisessig gegeben. Hierbei schied sich zuerst ein käsiger Niederschlag ab, der sich aber beim Erwärmen löste. Man erhitzte den Ansatz über Nacht unter Rückfluß und leitete dann unter weiterem Erhitzen trocknen Chlorwasserstoff ein. Nach vier Stunden wurden weitere 25 g amalgamierter Zinkwolle hinzugegeben und unter weiterer Chlorwasserstoffeinleitung nochmals vier Stunden gekocht. Dann wurde vom noch nicht zersetzten Amalgam abfiltriert und mit kaltem Eisessig nachgewaschen. Aus dem grünlichgelben, blau fluorescierenden Filtrat schieden sich beim Stehen im Eisschrank farblose Kristalle ab. Durch Umkristallisation aus 80 ccm Eisessig je Gramm Substanz wurden feine Nadelbüschel und rechteckige Plättchen erhalten, die bei 248° schmelzen. Sie fluorescieren unter der Quarzlampe intensiv hellblau und lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe. Der Hauptanteil an dieser Säure wurde jedoch aus dem abfiltrierten Zinkamalgam durch Extraktion mit Äthanol gewonnen. Das so erhaltene Rohprodukt wurde zur Entfernung der Zinkreste mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und dann aus Eisessig umkristallisiert. Die Gesamtausbeute betrug 6,1 g — 63,3%. Die Mutterlaugen der Rohsäure gaben beim Eingießen in Wasser nur eine geringe Menge eines sehr unreinen Produktes.

Das Natriumsalz der Säure löst sich in viel heißem Wasser und scheidet sich daraus beim Abkühlen in sehr feinen Nädelchen ab, die durch das Filter laufen.

$C_{26}H_{18}O_2$ (362)
Ber.: C 86,19 H 5,01
Gef.: C 85,81 H 4,94 (M).

7. Darstellung von o-[Chrysenyl-2-methyl]-benzoesäuremethylester.

0,3 g o-[Chrysenyl-2-methyl]-benzoesäure wurden mit 50 ccm 20%iger methanolischer Salzsäure zwei Stunden gekocht. Hierbei trat keine Klärung der Lösung ein. Nach dem Abkühlen wurde abfiltriert und mit kaltem Methanol nachgewaschen. Die erhaltenen Kristalle, längliche rechteckige Plättchen, fluorescieren im Ultraviolett hell violettblau. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist erst gelb und wird langsam braun. Der Schmelzpunkt beträgt 150—151°.

$C_{27}H_{20}O_2$ (376)
Ber.: C 86,14 H 5,36 OCH_3 8,24
Gef.: C 85,60 H 5,57 (M) OCH_3 7,98.

8. Darstellung von o-[Chrysenyl-2-methyl]-benzoesäureäthylester.

0,3 g o-[Chrysenyl-2-methyl]-benzoesäure wurden mit 40 ccm 17%iger äthanolischer Salzsäure eine Stunde gekocht. Die Säure löst sich glatt, ohne daß der Ester in der Hitze auskristallisiert. Beim Erkalten scheiden sich farblose Kristalle ab, hauptsächlich flache rechteckige Plättchen, in der Kälte auch Nadelbüschel. Sie fluorescieren im Ultraviolett hell violettblau, weißlicher als der Methylester. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist vorübergehend rosa, dann gelb. Nach anderhalbstündigem Trocknen über Phosphorpentoxyd bei 100°/12 mm war der Schmp. 174°. Die Ausbeute betrug 0,23 g.

$C_{28}H_{22}O_2$ (390)
Ber.: C 86,12 H 5,68
Gef.: C 86,16 H 5,78 (M).

9. Ringschlußversuch mit o-[Chrysenyl-2-methyl]-benzoesäure in Nitrobenzol.

3,6 g o-[Chrysenyl-2-methyl]-benzoesäure (0,01 Mol) wurden mit 2,2 g Phosphorpentachlorid (0,01 Mol) in 30 ccm Benzol zwei Stunden bei 70—80° gehalten. Hierbei entwich Chlorwasserstoff, und die Lösung färbte sich dunkelgrün, während ein Teil ungelöst blieb. Nach Abdestillation des Benzols, Phosphoroxychlorids und überschüssigen Phosphorpentachlorids im Vakuum blieb das gebildete o-[Chrysenyl-2-methyl]-benzoylchlorid als gelblich grüne, lockere, kristallinische Masse zurück. Das hieraus durch Reaktion mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol erhaltene dunkelbraune Produkt ließ sich in keine einheitlichen Stoffe zerlegen.

10. Ringschlußversuch vermittels Benzoylchlorid.

0,25 g o-[Chrysenyl-2-methyl]-benzoesäure wurden mit 1 ccm Benzoylchlorid und 1 ccm 1, 2, 4-Trichlorbenzol unter Rückfluß 20 Stunden gekocht. Aus dem beim Erkalten auskristallisierenden Rückstand ließen sich nur geringe Mengen von 3, 4-[Naphtho-(2″, 1″)]-1, 2-benzanthrachinon vom Schmp. 272° isolieren.

11. Darstellung von 3, 4-[Naphtho-(2", 1")]-1, 2-benzanthrachinon [1, 2-[Naphtho-(2', 3')]-chrysen-1', 4'-chinon — 1, 2, 5, 6-Dibenzotetraphen-7, 12-chinon[73]*)].*

3,5 g o-[Chrysenoyl-2]-benzoesäure wurden mit 4,5 ccm Benzoylchlorid und 4,5 ccm 1, 2, 4-Trichlorbenzol 45 Stunden im Sieden gehalten (Außentemperatur 240—250°). Die Säure ging dabei bei gelindem Erwärmen mit grüner Farbe in Lösung, und diese färbte sich bei weiterem Erhitzen unter Chlorwasserstoffentwicklung braun. Beim Erkalten schieden sich orange Kristalle ab, die abfiltriert und mit geringen Mengen Benzol nachgewaschen wurden. Das Rohprodukt, 1,6 g, wurde aus 160 ccm Essigsäureanhydrid mit Tierkohle umkristallisiert. Die erhaltenen feinen orangegelben Nadeln lösen sich verhältnismäßig leicht in Benzol, in der Siedehitze in Eisessig und noch besser in Essigsäureanhydrid, und nur sehr wenig in Benzin. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist anfangs blaugrün und wird langsam blaugrau. Der Schmelzpunkt beträgt 272°, die Ausbeute 1,3 g = 41,2%.

$C_{26}H_{14}O_2$ (358)
Ber.: C 87,11 H 3,94
Gef.: C 86,64 H 4,02 (M).

12. Hydrierung von 3, 4-[Naphtho-(2", 1")]-anthrachinon.

0,183 g des Anthrachinons wurden in 150 ccm Eisessig suspendiert. (Der Eisessig war vorher über Kaliumpermanganat destilliert worden.) Die Substanz (≈ 0,5 Mol) ging auch in der Siedehitze nicht völlig in Lösung. Die Suspension wurde kalt mit 104,85 mg Platindioxyd nach V. Voorhees und R. Adams[74]) versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Hierbei wurden im Verlauf von vier Stunden 57,6 ccm Wasserstoff aufgenommen, das sind nach Abzug der zur Reduktion des Platindioxyds verbrauchten Menge sechs Atome Wasserstoff je Molekül Anthrachinon. Die Substanz ging hierbei völlig in Lösung und diese, zuerst orangerot, färbte sich erst grün und schließlich gelb mit intensiv blauer Fluorescenz. Bei Luftzutritt nahm die Lösung wieder eine kräftig orangerote Farbe an, und die Fluorescenz trat zurück.

73) Vgl. Nomenklatur nach E. Clar: Ber. dtsch. chem. Ges., 72, 2137 (1939).

74) V. Voorhees u. R. Adams: J. Amer. chem. Soc., 44, 1397—1405 (1922).

Der durch Eindampfen der Lösung erhaltene Rückstand war orangerot gefärbt. Er löste sich in fast allen Lösungsmitteln und war nicht zur Kristallisation zu bringen. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war hell rötlichbraun gefärbt.

13. Darstellung von 3; 4-[Naphtho-(2″, 1″)]-1, 2-benzanthranylpropionat.

0,15 g 3, 4-[Naphtho-(2″, 1″)]-1, 2-benzanthrachinon wurden mit 0,10 g farblosem Phosphor und 0,05 g Jod in 5 ccm Propionsäure viereinhalb Stunden gekocht. Von dem hellrot gewordenen Phosphor wurde abfiltriert, mit wenig Propionsäure gewaschen und das Filtrat im Vakuum unter Wasserstoff eingedampft. Der gelbliche Rückstand wurde aus etwa 150 Teilen Alkohol zweimal umkristallisiert. Es kristallisierten farblose, monokline Nadeln vom Schmp. 200—201°, die unter der Quarzlampe hellblau fluorescieren und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelblicher Farbe lösen. Die Ausbeute betrug 0,07 g. — Beim Arbeiten mit größeren Substanzmengen entzündet sich leicht beim Filtrieren der hellrote Phosphor und erschwert so das Arbeiten sehr. Es wurde deshalb dieselbe Reaktion durchgeführt mit 0,4 g Anthrachinon, 0,4 g rotem Phosphor, 0,2 g Jod und 10 ccm Propionsäure. Die Ausbeute betrug hierbei 0,15 g.

$C_{29}H_{20}O_2$ (400)
Ber.: C 87,00 H 5,00 Mol.-Gew. 400
Gef.: C 86,99 H 5,02 (M) Mol.-Gew. 393 (Rast).

14. Verseifungs- und Reduktionsversuche am 3, 4-[Naphtho-(2″, 1″)]-1, 2-benzanthranylpropionat.

Mit wäßriger Natronlauge und verkupfertem Zinkstaub ließ sich weder eine Reduktion noch auch nur eine Verseifung der Verbindung erreichen. Die Substanz blieb vollkommen ungelöst, löste sich aber in wäßrig-äthanolischer Natronlauge mit intensiv gelber Farbe.

0,20 g des Anthranylpropionats wurden mit 50 ccm Äthanol sowie 20 ccm 10%iger Natronlauge versetzt und nach Zugabe von 1 g Devardascher Legierung zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Einstellen in Kältemischung schieden sich aus der Lösung kleine, leuchtend rote Kristalle aus, die sich durch Mischschmelzpunkt als das Naphthobenzanthrachinon erwiesen. Bei Ausführung derselben Reaktion in einer Wasserstoffatmosphäre trat

gleichfalls bei Zusatz der Natronlauge eine starke Gelbfärbung ein. Die Reduktion wurde in diesem Falle unter weiterem Zusatz von Äthanol, Natronlauge und D e v a r d a s c h e r Legierung vier Stunden weiter fortgesetzt. Dann neutralisierte man mit 5 n Salzsäure und ließ unter Wasserstoff abkühlen. Beim Säurezusatz verschwand die gelbe Farbe und es schied sich ein grünlichweißer Niederschlag ab, während die freigewordene Propionsäure deutlich am Geruch erkennbar wurde. Beim Umkristallisieren des Niederschlages aus Äthanol konnten neben orangeroten Kristallen des Naphthobenzanthrachinons nur sehr wenig gelbe, anscheinend rhombische Kristalle unter dem Mikroskop beobachtet werden.

15. Darstellung von 3, 4-[Naphtho-(2″, 1″)]-1, 2-benzanthron-(10) durch Mikrozinkstaubdestillation aus 3, 4-[Naphtho-(2″, 1″)]-1, 2-benzanthranylpropionat.

0,2 g des Anthranylpropionats wurden mit 10 g Elektrolytzinkstaub verrieben und das Gemisch in Portionen von je 1 g destilliert. Die Destillate wurden vereint in Benzol gelöst, die gelbe, grün fluorescierende Lösung filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde nacheinander mit Äthanol und Eisessig extrahiert und der Rückstand hiervon aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert. So wurden 0,1 g hellgelbe Nadeln erhalten, die bei etwa 280° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Benzol, ferner in 300 Teilen heißem Essigsäureanhydrid, und geben mit konzentrierter Schwefelsäure eine blutrote Lösung. Die Substanz gibt beim Erhitzen gelbe Dämpfe, verdampft ohne Rückstand und sublimiert bei 240—250°/0,2 mm. Sie erweist sich durch Mischschmelzpunkt identisch mit dem im folgenden beschriebenen Produkt.

16. Darstellung von 3, 4-[Naphtho-(2″, 1″)]-1, 2-benzanthron-(10) durch Zinkstaubschmelze aus 3, 4-[Naptho-(2″, 1″)]-1, 2-benzanthrachinon.

1,5 g des Anthrachinons wurden mit 3 g Natriumchlorid, 15 g schwach feuchtem Zinkchlorid und 3 g Elektrolytzinkstaub fein verrieben. Das Gemisch wurde bei etwa 220° geschmolzen und vier Stunden bei 280° gehalten. Das gebildete Anthron beginnt dabei schon langsam zu sublimieren. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Der dunkelgrüne, in Salzsäure unlösliche Rückstand, etwa 1,3 g, wurde mit 75 ccm Benzol ausgekocht. Der hierbei ungelöst bleibende, schwarzgrüne

Rückstand bestand in der Hauptsache aus Zinkoxyd. Aus dem Benzol kristallisierten nach Zusatz von etwas Benzin feine gelbe Nadeln, die bei 285—286° schmelzen und sich mit roter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure lösen Die Ausbeute betrug 0,7 g = 48,5%.

$C_{26}H_{16}O$ (344)
Ber.: C 90,73 H 4,66
Gef.: C 90,84 H 4,55 (M).

Dasselbe Anthron konnte auch durch Mikrozinkstaubdestillation des Anthrachinons erhalten werden. Es zeigte sich jeder weiteren Reaktion unzugänglich, wie z. B. die folgenden Ansätze zeigen:

17. 3, 4-[Naphtho-(2", 1")]-1, 2-benzanthron-(10) und Semicarbazidchlorid.

50 mg des Anthrons wurden mit 30 mg geschmolzenem Natriumacetat und 30 mg Semicarbazidchlorid in 6 ccm 50%igem Äthanol vier Stunden unter Rückfluß gekocht. Durch Filtrieren in der Kälte konnte das Anthron mit unverändertem Schmelzpunkt quantitativ zurückgewonnen werden.

18. 3, 4-[Naphtho-(2", 1")]-1, 2-benzanthron-(10) und Methylmagnesiumjodid.

Je 0,1 g des Anthrons wurden mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid in wasserfreiem Äther, Dibutyläther und Äther-Benzol mehrere Stunden gekocht. Nach Zersetzung und Aufarbeitung auf üblichem Wege konnte jedesmal das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen werden.

19. Reduktionsversuch mit Phosphor und Jod in Propionsäure.

0,2 g des Anthrons wurden mit 0,2 g rotem Phosphor, einigen Kristallen Jod und 10 ccm Propionsäure drei Stunden gekocht. Nach Filtrieren, Eindampfen der Propionsäure unter Wasserstoff im Vakuum und Aufnehmen mit Benzol wurde daraus der Ausgangsstoff zurückerhalten.

In gleicher Weise verliefen Versuche, das Anthron mit Hydroxylaminhydrochlorid sowie das Anthrachinon mit Semicarbazidchlorid oder Methylmagnesiumjodid umzusetzen, ergebnislos. Dagegen führte die Reduktion des Anthrachinons nach Clemmensen endlich zum Ziel:

20. Darstellung von 3, 4-[Naphtho-(2″, 1″)]-1, 2-benzanthracen [1, 2-[Naphtho-(2′, 3′)]-chrysen, 1, 2, 5, 6-Dibenztetraphen[73]*)] durch Clemmensen-Reduktion des 3, 4-[Naphtho-(2″, 1″)]-1, 2-benzanthrachinons.*

0,6 g des Anthrachinons wurden in 10 ccm Toluol und 30 ccm Eisessig gelöst. Zu der Lösung wurden 10 g Zinkamalgam und konzentrierte Salzsäure gegeben und das Gemisch bei zeitweiser Nachfüllung von Salzsäure unter gleichzeitigem Hindurchleiten von Wasserstoff fünf Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen unter Wasserstoff wurde mit Benzol aufgenommen, die Lösung mit Sodalösung und Wasser ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet, gleichfalls unter Wasserstoff mit Tierkohle gekocht, filtriert und im Vakuum eingedampft. Der rötlichweiße Rückstand wurde bei 170—190° und 0,05 mm Druck sublimiert. Das erhaltene Produkt, das noch schwach gelblich gefärbt war, wurde aus Äthanol mit Tierkohle umkristallisiert. Aus der ätha-nolischen Lösung kristallisierte der Kohlenwasserstoff hierbei in derben, stark glänzenden monoklinen Nadeln, die bei 173—174° schmelzen und unter der Quarzlampe intensiv blau fluorescieren. Mit konzentrierter Schwefelsäure trat keine Färbung auf. Die Ausbeute betrug 0,06 g = 10,9%. Molekülverbindungen mit Pikrinsäure oder 2, 7-Dinitroanthrachinon konnten nicht erhalten werden.

$C_{26}H_{16}$ (328)
Ber.: C 95,12 H 4,88 Mol.-Gew. 328
Gef.: C 94,81 H 5,14 (M) Mol.-Gew. 312 (Rast).

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Dozent Dr. H. Beyer, möchte ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aussprechen für die wertvollen Ratschläge und das rege Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegenbrachte.

Lebenslauf.

Am 19. Mai 1914 wurde ich, Johannes Richter, als Sohn des jetzigen Regierungsoberinspektors Wilhelm Richter in Berlin geboren. Nach dreieinhalbjährigem Besuch der Volksschule ging ich 1924 zum Realgymnasium Pankow über, das ich Ostern 1933 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Anschließend ließ ich mich an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin immatrikulieren, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Dabei hörte ich außer Chemie- und Physikvorlesungen auch solche über Mineralogie, Geologie und Mathematik. Nachdem ich mein Studium zur Ableistung des Freiwilligen Arbeitsdienstes unterbrochen hatte, legte ich im Februar 1937 das erste und im Mai 1938 das zweite Verbandsexamen ab. Nun begann ich unter Leitung von Herrn Dozent Dr. H. Beyer meine Doktorarbeit, die ich Ende 1939 abschließen konnte. Ab April 1938 wurde ich mit der Verwaltung einer außerplanmäßigen, ab Oktober 1938 einer wissenschaftlichen Assistentenstelle betraut, wobei ich mich zuerst bei der Ausbildung der Medizinstudenten und später als Saalassistent betätigte.

Ich besuchte Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren und Dozenten: Baumgarten, Belowsky, Butenandt, Gehrcke, Günther, Kolhörster, M. Krause, Kröhnke, Lange, Leuchs, Nernst, Ritter von Niedermayer, Ohle, Orthmann, Ramdohr, Schlenk, Seifert, Stille, Thilo, Tiede, Traube, Wehnelt, Weidenhagen, Westphal.